



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 442 077 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90123878.2

(51) Int. Cl.⁵: C07D 207/38, C07D 471/04,
C07D 487/04, C07D 513/04,
A01N 43/36, A01N 43/90,
A01N 57/24, // (C07D471/04,
221:00,209:00), (C07D487/04,
209:00,209:00)

(22) Anmeldetag: 12.12.90

(30) Priorität: 14.02.90 DE 4004496

W-4019 Monheim 2(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

Erfinder: Krüger, Bernd-Wieland, Dr.

Unterboschbach 19

W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr.

Unterblüscherhof 22

W-5653 Leichlingen 1(DE)

Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.

August-Klerspel-Strasse 145

W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.

Im Waldwinkel 110

W-5060 Bergisch Gladbach(DE)

Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.

Grünstrasse 9a

W-5090 Leverkusen 1(DE)

(71) Anmelder: BAYER AG

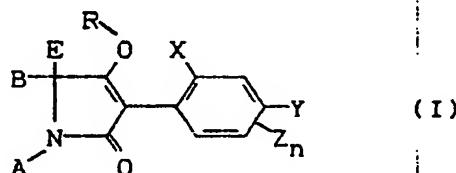
W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Bertram, Heinz Jürgen, Dr.
Nesselroderstrasse 27
W-5300 Bonn(DE)
Erfinder: Fischer, Reiner, Dr.
Nelly-Sachs-Strasse 23

(54) 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate.

(55) Die Erfindung betrifft neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.

Die neuen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel (I)



in welcher

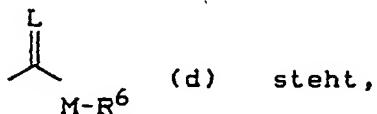
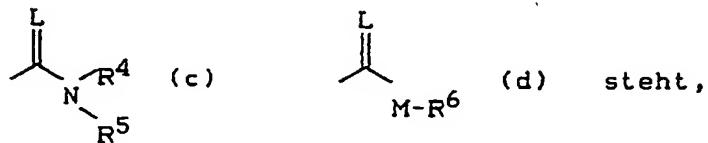
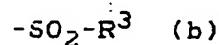
A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkiny, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Nitro substituiertes Arylalkyl steht,

B und E unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht
oder

A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatomen, an das sie gebunden sind, einen Zyklus bilden, der

EP 0 442 077 A2

X durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochen sein kann,
 für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
 Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
 n für eine Zahl von 0-3 steht,
 R für für die Gruppen



in welchen

L und M für Sauerstoff oder Schwefel steht, und R¹ und R⁶ die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung haben.

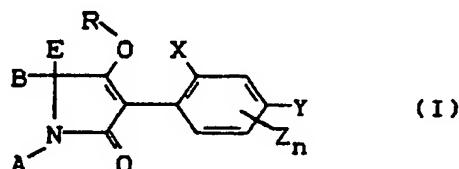
3-ARYL-PYRROLIDIN-2,4-DION-DERIVATE

Die Erfindung betrifft neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. 15 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger Liebigs Ann. Chem. 1985 1095 synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A 0 262 399 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist.

Es wurden nun neue 3-Arylpiperidin-2,4-dion-Derivate gefunden, die durch die Formel (I) dargestellt sind.



20 in welcher

A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Nitro substituiertes Arylalkyl steht.

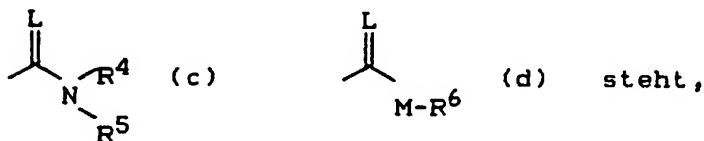
25 B und E unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl stehen
oder

A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Zyklus bilden, der durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochen sein kann.

30 X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht.

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,
R für die Gruppen



in welchen

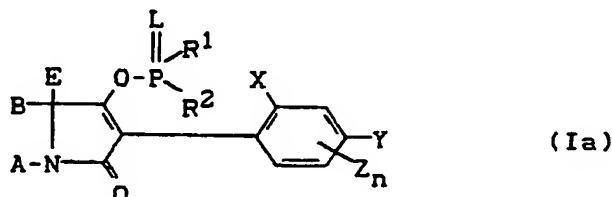
L und M für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

50 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen.

R⁴ und R⁵ für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylethoxy stehen, unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen oder R⁴ und R⁵ zusammen für einen

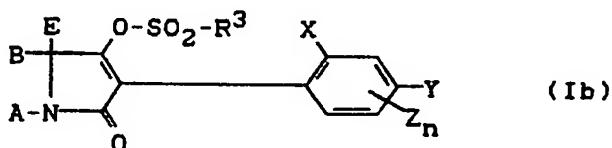
R⁶ gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochener Alkenylrest stehen,
 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann, für gegebenenfalls durch Halogen, Halogenalkyl oder Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Halogenalkyl, Alkyl und Alkoxy substituiertes Benzyl, für Alkenyl oder Alkinyl steht,
 5 sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I)
 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c) und (d) der Gruppe R der allgemeinen Formel (I) ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (Ia) bis (Id):

10



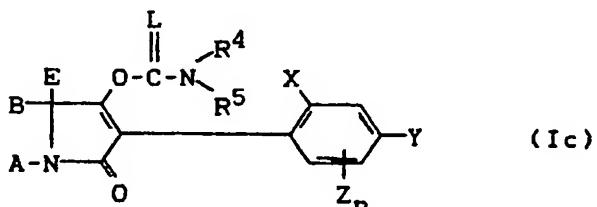
15

20



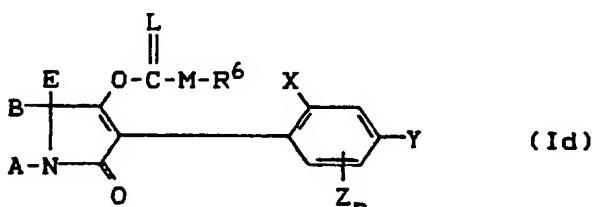
25

30



35

40



wobei

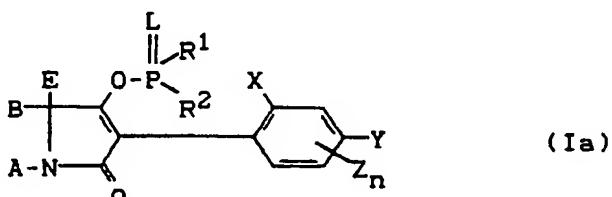
A, B, E, L, M, X, Y, Z_n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und R⁶

45 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

Weiterhin wurde gefunden, daß man 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (Ia)

50

55



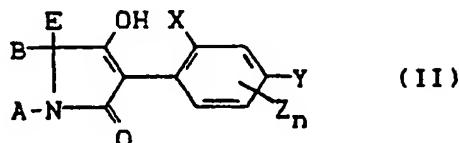
in welcher

A, B, E, L, X, Y, Z, R¹, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben.

erhält, wenn man

A) 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (II) bzw. deren Enole

5

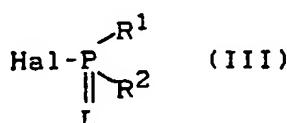


10

in welcher

A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (III)

15



20

in welcher

L, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben
und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom

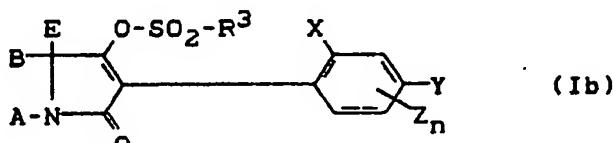
25

steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators umsetzt.

B) Außerdem wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ib)

30



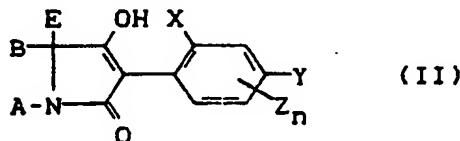
35

in welcher

A, B, E, x, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
erhält, wenn man Verbindungen der Formel (II)

40

45

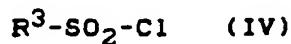


in welcher

A, B, E, x, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

50

mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (IV)



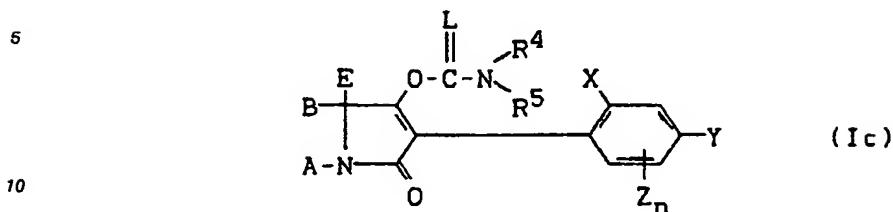
55

in welcher

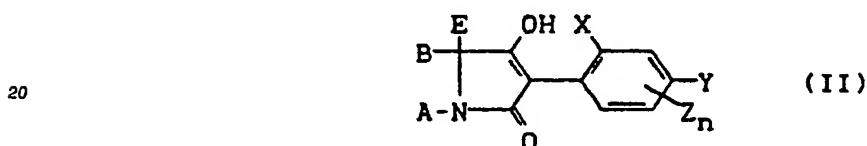
R^3 die oben angegebene Bedeutung hat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

umsetzt.

C) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ic)



in welcher
A, B, E, L, x, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
15 erhält, wenn man Verbindungen der Formel (II),



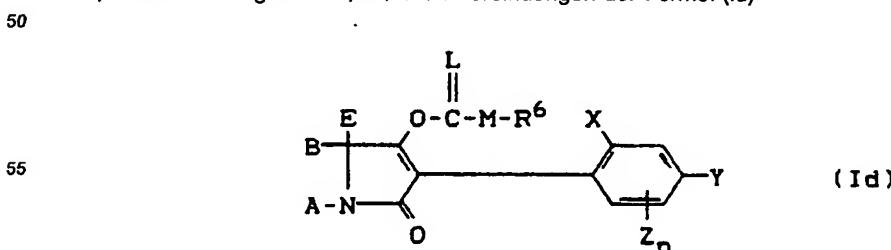
in welcher
25 A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
α) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (V)

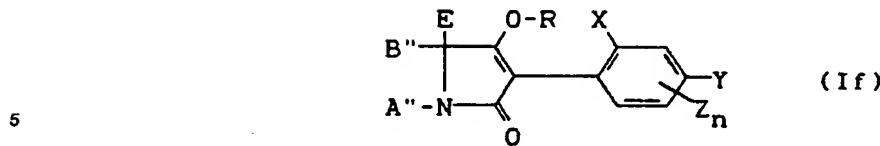


30 in welcher
R⁴ die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Katalysators
35 β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (VI)

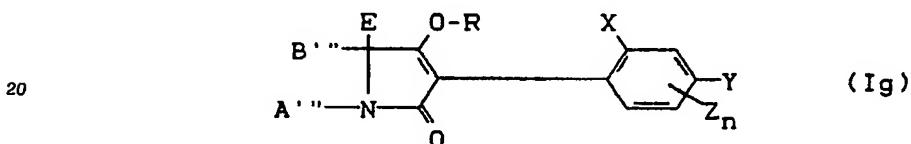


in welcher
45 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,
umsetzt.
D) Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Id)

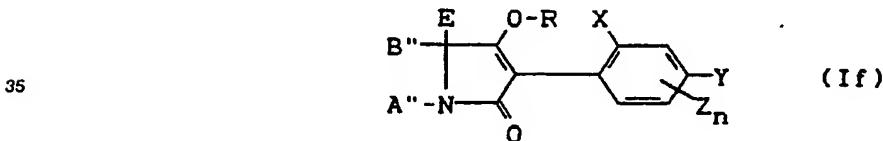




in welcher
R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
E für Wasserstoff steht
und
A'', B'' zusammen für -CH₂-CH₂-S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-CH₂- und -CH₂-S-CH₂- stehen,
mit annähernd äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdün-
nungsmittels umsetzt.
Ferner wurde gefunden, daß man Verbindungen der Formel (Ig)

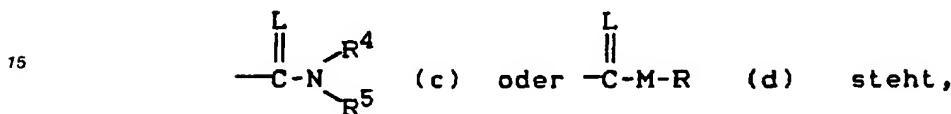
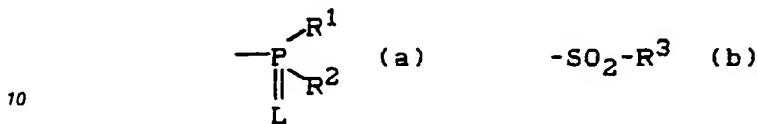


in welcher
R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
E für Wasserstoff steht
und
A'', B'' zusammen für -CH₂-CH₂-SO₂-CH₂-, -CH₂-SO₂-CH₂-CH₂- oder -CH₂-SO₂-CH₂- stehen,
erhält,
wenn man Verbindungen der Formel (If)



in welcher
R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
E für Wasserstoff steht
und
A'', B'' zusammen für -CH₂-CH₂-S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-CH₂- und -CH₂-S-CH₂- stehen,
mit mindestens doppelt äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels gegebenenfalls in Gegenwart eines
Verdünnungsmittels umsetzt.
Überraschenderweise wurde gefunden, daß die neuen 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)
sich durch hervorragende insektizide, akarizide und herbizide Wirkungen auszeichnen,
Bevorzugt sind 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I), in welcher
A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-
Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-
alkyl, C₁-C₁₀-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff
und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl-
C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₆-alkyl steht,
B und E unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-
C₈-Alkoxyalkyl stehen, oder
A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 8-
gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom, eine Sulfoxid- oder eine Sulfonylgrup-
pe unterbrochen sein kann,

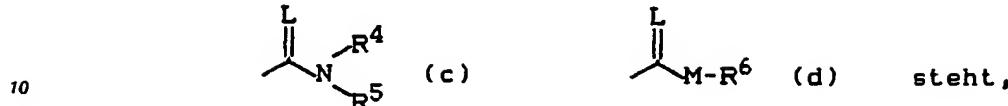
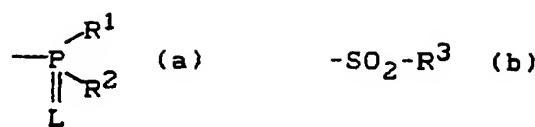
X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0 - 3 steht,
5 R für die Gruppen



in welchen
20 L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,
R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-Alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkinylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
25 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl stehen oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylenring stehen,
30 R⁶ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl, für C₂-C₈-Alkenyl oder für C₂-C₅-Alkinyl steht,
35 sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I)

40 in welcher
A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatomen unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Haloalkyl-C₁-C₄-Alkoxy, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₄-alkyl steht,
45 B und E unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl stehen
oder
50 A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4- bis 7-gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom, oder durch eine Sulfoxid- bzw. Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann,
X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,
55 Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,
n für eine Zahl von 0 - 3 steht,
R für die Gruppen



in welchen

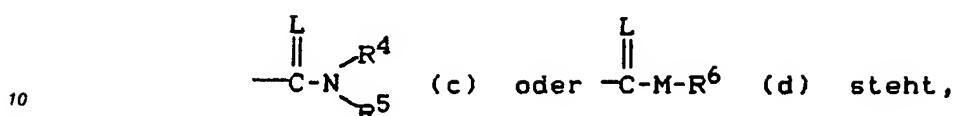
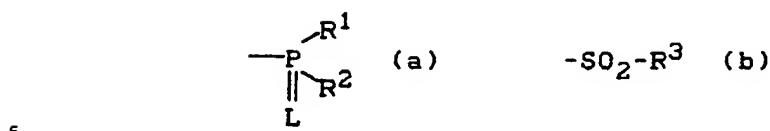
L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen

15	R^1 , R^2 und R^3	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_6)-Alkylamino, C_1 - C_6 -Alkylthio, C_3 - C_4 -Alkenylthio, C_2 - C_4 -Alkinylthio, C_3 - C_6 -Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C_1 - C_3 -Alkoxy, C_1 - C_3 -Halogenalkoxy, C_1 - C_3 -Alkylthio, C_1 - C_3 -Halogenalkylthio, C_1 - C_3 -Alkyl, C_1 - C_3 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
20	R^4 und R^5	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy- C_1 - C_{20} -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_5 -Halogenalkyl, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Halogenalkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy substituiertes Benzyl stehen,
25	R^6	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_5 -Halogenalkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_5 -Halogenalkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
30		sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I)

in welcher

	A	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₃ -C ₄ -Alkenyl, C ₃ -C ₄ -Alkinyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy-C ₂ -C ₄ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₄ -alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkylthio-C ₂ C ₄ -alkyl, Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Nitro substituiertes Aryl-C ₁ -C ₃ -alkyl steht,
35	B, E	unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkoxyalkyl stehen, oder
40	A und B	mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, einen 5-6-gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom oder durch eine Sulfoxid- bzw. Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann,
45	X	für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,
	Y	für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,
	Z	für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,
	n	für eine Zahl von 0-3 steht,
50	R	für die Gruppen



in welchen

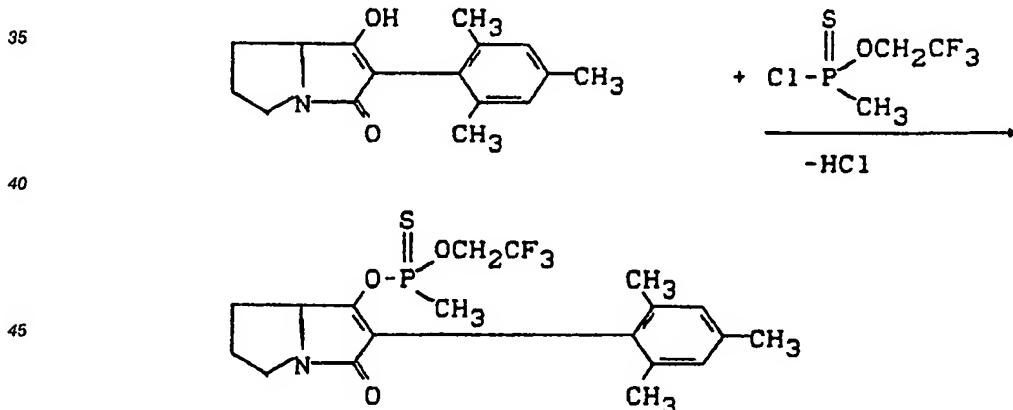
L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen,

15 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)amino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

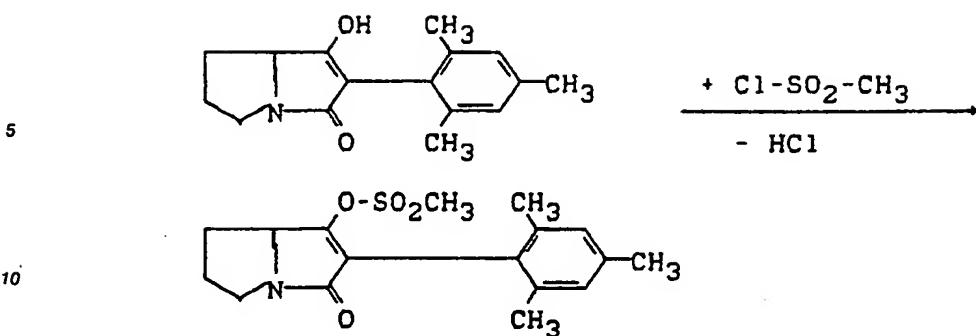
20 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-(C₁-C₁₀)alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl stehen,

25 R⁶ für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht, sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

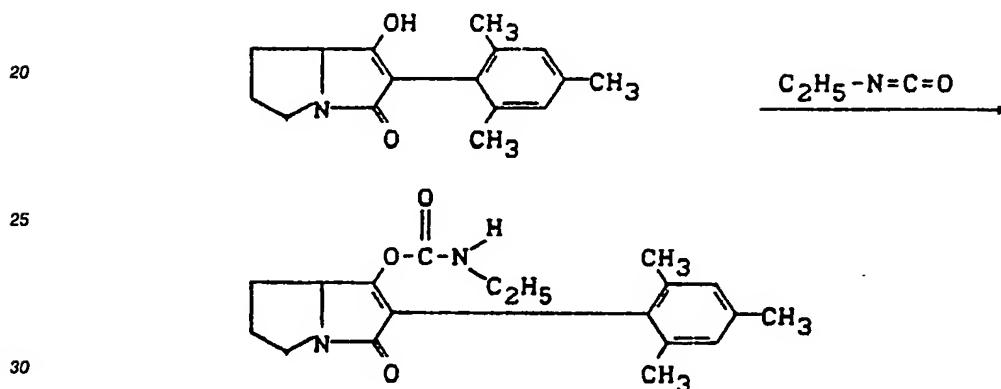
30 Verwendet man gemäß Verfahren (A) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



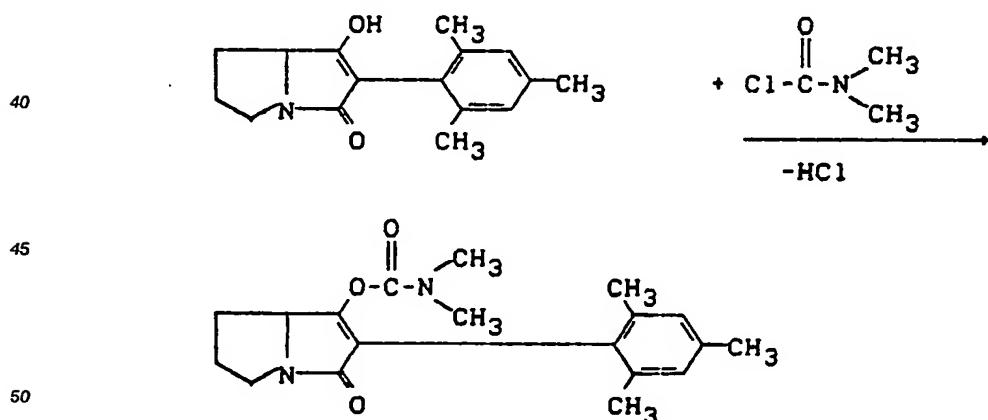
50 Verwendet man gemäß Verfahren (B) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



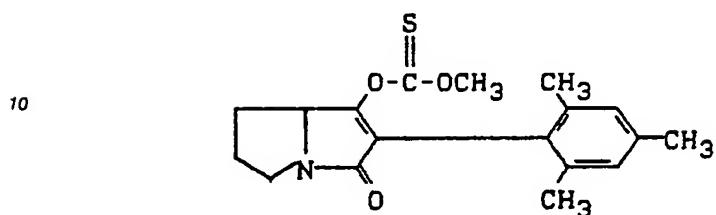
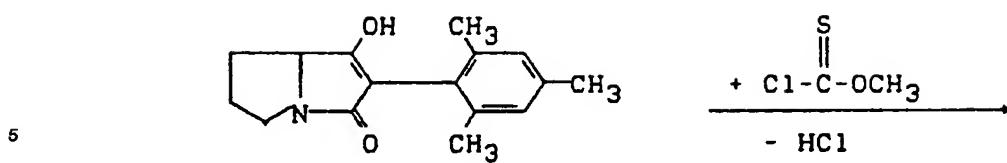
Verwendet man gemäß Verfahren (C<math><\Sigma\infty>\alpha</math>) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:



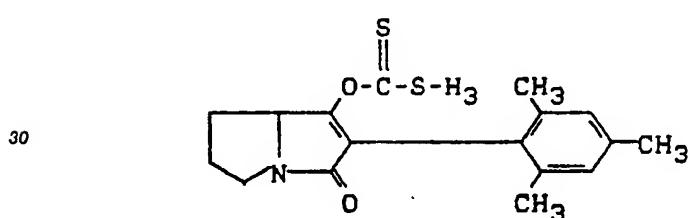
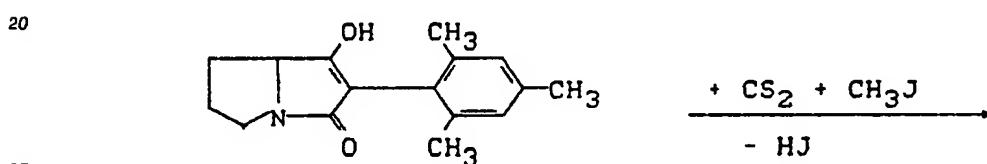
Verwendet man gemäß Verfahren (Cβ) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidindion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



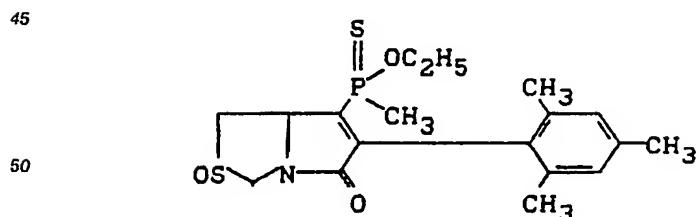
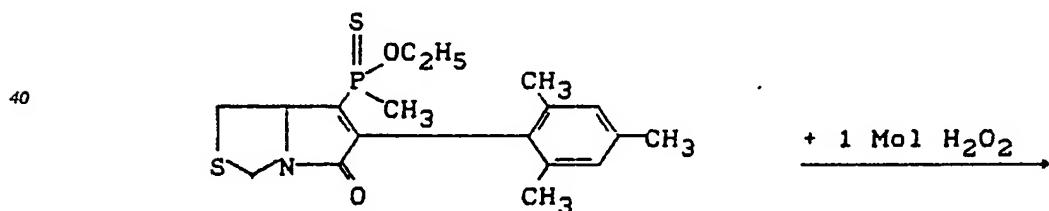
Verwendet man gemäß Verfahren (D$\Sigma\infty\alpha$) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidindion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



15 Verwendet man gemäß Verfahren (D $\leftarrow \alpha \beta \rightleftharpoons$) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidinedion, Schwefelkohlenstoff und Methyljodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

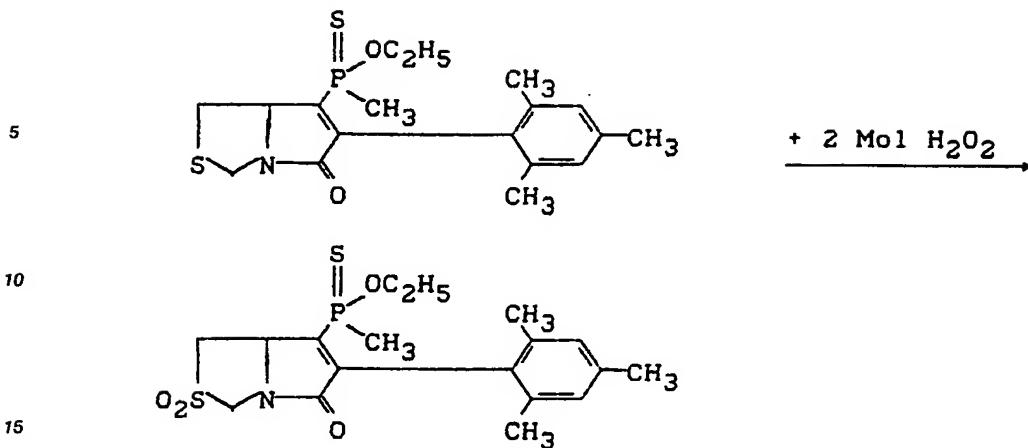


35 Verfahren (E) kann wie folgt wiedergegeben werden:

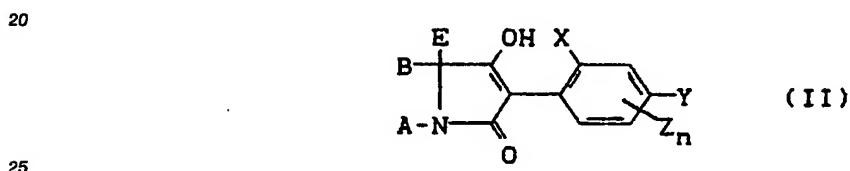


Verfahren (F) kann wie folgt wiedergegeben werden:

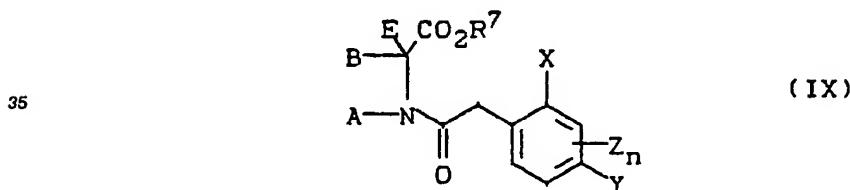
55



Die bei den obigen Verfahren (A)-(D) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II)

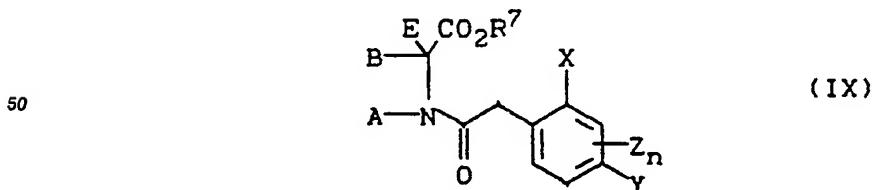


in welcher A, B, E, x, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, sind neu, aber Gegenstand früherer eigener Anmeldungen. So erhält man Verbindungen der Formel (II) wenn man
30 N-Acylaminosäureester der Formel (IX)



40 in welcher A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und R⁷ für Alkyl steht, in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

45 Die bei dem obigen Verfahren als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (IX)

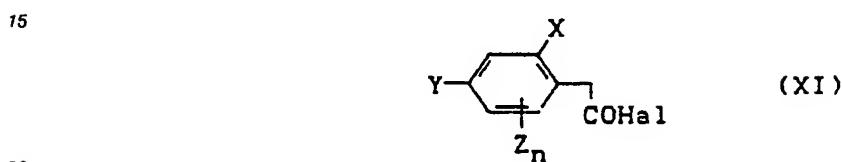


55 in welcher A, B, E, x, Y, Z, n und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben sind teilweise bekannt oder lassen sich nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise herstellen. So erhält man z.B. Acyl-aminoäureester der Formel (II), wenn man

a) Aminosäureester der Formel (X),

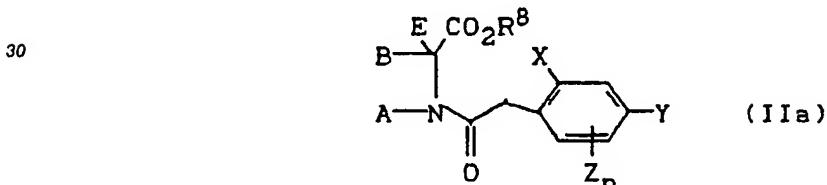


10 in welcher
R⁴ für Wasserstoff (Xa) und Alkyl (Xb) steht
und
A, B und E die oben angegebene Bedeutung haben
mit Phenylsäurehalogeniden der Formel (XI)



20

25 in welcher
X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
Hal für Chlor oder Brom steht,
acyliert (Chem. Reviews 52 237-416 (1953));
oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (IIa),



35

40 in welcher
A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und
R⁸ für Wasserstoff steht,
verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Beim Herstellungsverfahren A) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ia) auf 1 Mol der Verbindung (II), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (III) bei Temperaturen zwischen -40 und 150 °C, vorzugsweise zwischen -10 und 110 °C um.

45 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.
Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen
50 in Frage wie Hydroxide, Carbonate. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

55 Beim Herstellungsverfahren B) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid (IV) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie

5 z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung II dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird

10 bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren B kann gegebenenfalls unter Phasen-Transfer-Bedingungen gearbeitet werden (W.J` Spillane et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans I, (3) 677-9 (1982)). In diesem Fall setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) 0,3 bis 1,5 Mol Sulfonsäurechlorid (IV), bevorzugt 0,5 Mol bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um. Als Phasen-Transfer-Katalysatoren können z.B. alle quartären

15 Ammoniumsalze verwendet werden, vorzugsweise Tetraoctylammoniumbromid und Benzyltriethylammoniumchlorid. Als organische Lösungsmittel können in diesem Fall alle unpolaren inerten Lösungsmittel dienen, bevorzugt werden Benzol und Toluol eingesetzt.

Beim Herstellungsverfahren Cα setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel II ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (V) bei 0 bis 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 50 °C um.

20 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

25 Beim Herstellungsverfahren Cβ setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid bzw. Thiocarbamidsäurechlorid der Formel (VI) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

30 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung II dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in

35 Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren Dα setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VII) bei 0 bis 120 °C,

40 vorzugsweise bei 20 bis 60 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie

45 z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung II dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird

50 bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren Dβ setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (II) die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50 °C und insbesondere bei 20 bis 30 °C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus der Verbindung der Formel (II) durch Zusatz eines Deprotonie-

55 rungsmittels (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (II) solange mit Schwefelkohlenstoff um bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. mehrständiges Rühren bei Raumtemperatur.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkyhalogenid der Formel (VIII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70 °C

und insbesondere bei 20 bis 50 °C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

5 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I_f) und das entsprechende Oxidationsmittel in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Methoden.

Als Oxidationsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (E) alle schwefeloxidierenden Reagenzien in Frage, z.B. Halogen wie Chlor und Brom und deren wäßrige Lösungen, Alkaliperoxide wie

10 Natriumperoxid und Kaliumperoxid, Salze von Halogensauerstoffsäuren wie Kaliumchlorat, Kaliumbromat, Natriumperjodat und Natriumperborat, weiterhin anorganische Persalze wie Kaliumpermanganat, Kaliumperoxidisulfat und Kaliumperoxomonosulfat, aber auch H₂O₂ in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen wie Natriumwolframat und Ammoniummolybdat. Weiterhin verwendbar sind organische Peroxide wie tert-Butylhydroperoxid aber auch organische Persäuren wie Peressigsäure, Perpropionsäure und m-Chlorperbenzoësäure (MCPBA).

15 Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (E) alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, außerdem organische Säuren wie Essigsäure und Propionsäure und Wasser.

Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, so können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (E) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen liegen die Reaktionstemperaturen zwischen -30 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

20 25 Das erfindungsgemäße Verfahren (E) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) werden die Ausgangsstoffe der Formel (I_f) und das entsprechende Oxidationsmittel in angenähert doppelt äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, das Oxidationsmittel in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Methoden.

30 Als Oxidationsmittel kommen für das erfindungsgemäße Verfahren (F) alle schwefeloxidierenden Reagenzien in Frage, z.B. Halogen wie Chlor und Brom und deren wäßrige Lösungen, Alkaliperoxide wie Natriumperoxid und Kalium peroxid, Salze von Halogensauerstoffsäuren wie Kaliumchlorat, Kaliumbromat, Natriumperjodat und Natriumperborat, weiterhin anorganische Persalze wie Kaliumpermanganat, Kaliumperoxidisulfat und Kaliumperoxomonosulfat, aber auch H₂O₂ in Gegenwart von Übergangsmetallsalzen wie

35 Natriumwolframat und Ammoniummolybdat. Weiterhin verwendbar sind organische Peroxide wie tert-Butylhydroperoxid aber auch organische Persäuren wie Peressigsäure, Perpropionsäure und m-Chlorperbenzoësäure (MCPBA).

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (F) alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe wie

40 Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Chlorbenzol und Dichlorbenzol, außerdem organische Säuren wie Essigsäure und Propionsäure und Wasser.

Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, so können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (F) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden.

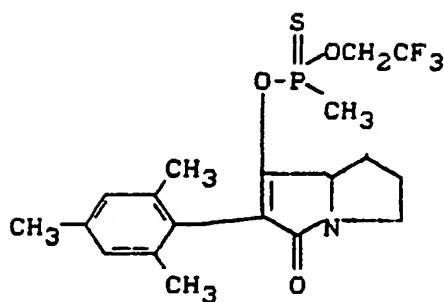
45 45 Im allgemeinen liegen die Reaktionstemperaturen zwischen -30 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Beispiel 1

5

10



11,1 g 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion(0,04 Mol), 7 g (0,05 Mol) Kaliumcarbonat und 0,5 g (DABCO) (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) (4,5 mmol) werden in 100 ml Acetonitril suspendiert und bei 20 °C mit 9,5 g (0,05 Mol) Methanthiophosphonsäurechlorid-(2,2,2-trfluorethylester) versetzt und einen Tag bei 20 °C gerührt. Anschließend wird der Feststoff abgesaugt und die Lösung einrotiert. Der Rückstand wird über Kieselgel filtriert (Laufmittel: Hexan: Essigsäureethylester = 8:2).

Man erhält 8,9 g (52 % der Theorie) 4-(2,2,2-Trifluoroethoxy-methan thiophosphoryl)-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,5-trimethylen-3-pyrrolin-2-on vom Schmelzpunkt 109 °C.

Analog werden erhalten:

25

30

35

40

45

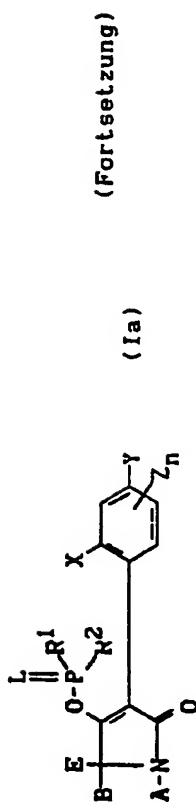
50

55



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten	
										n _D ²⁰	1,5662
2	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅	NC ₃ H ₇ S	-(CH ₂) ₃ -	H		n _D ²⁰	1,5662
3	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₃ -	H		n _D ²⁰	1,5382
4	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	SC ₂ H ₅ -C(CH ₃) ₃	-(CH ₂) ₃ -	H		n _D ²⁰	1,5636
5	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ -	H		n _D ²⁰	1,5344
6	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -	H		n _D ²⁰	1,5507
7	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₃ -	H		Fp:	32° C
8	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₄ H ₉ -sec	-(CH ₂) ₃ -	H		Fp:	89° C
9	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₄ H ₉ -iso	-(CH ₂) ₃ -	H			
10	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OCH ₃	-(CH ₂) ₃ -	H			
11	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₃ -	H			
12	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₄ H ₉ -sec	-(CH ₂) ₃ -	H			
13	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₄ H ₉ -i	-(CH ₂) ₃ -	H			

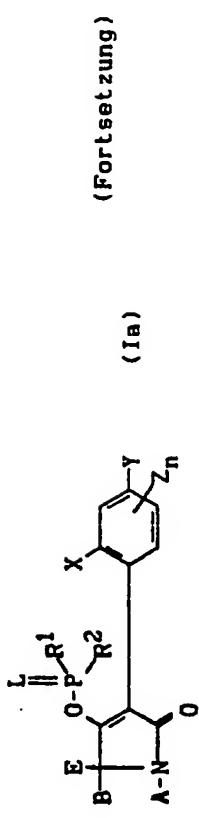
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55



(Fortsetzung)

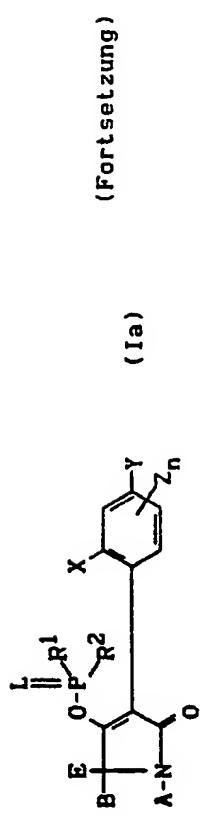
Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten	
										nD ²⁰	1,5662
14	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	H			
15	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	H			
16	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₄ -	H			
17	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₂ CH=CH ₂	-(CH ₂) ₄ -	H			
18	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₂ H ₂ C≡CH	-(CH ₂) ₄ -	H			
19	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₄ H ₉ -sec.	-(CH ₂) ₄ -	H			
20	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	SC ₄ H ₉ -iso	-(CH ₂) ₄ -	H			
21	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	S-C ₆ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	H			
22	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	SC ₃ H ₇ -n	-(CH ₂) ₄ -	H			
23	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	H			
										Fp.:	35°C

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55



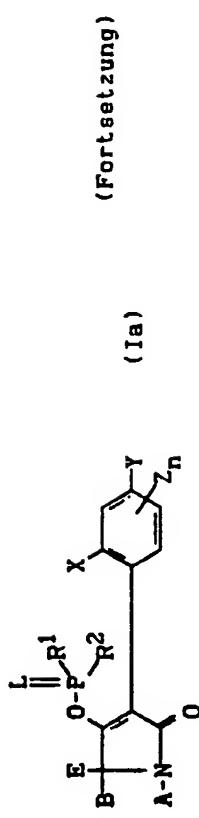
Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	physik. Daten	
									E	E
24	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S		OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₄ -	H		
25	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i	C ₃ H ₇ -i	H	H	
26	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i		H	H	
27	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₄ -	H		
28	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅	0-		-(CH ₂) ₄ -	H	
29	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	n-C ₄ H ₉	0-		-(CH ₂) ₄ -	H	

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten	
										E	nD ^o
30	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₂ H ₅	-	-(CH ₂) ₄ -	H	Fp. 42° C	
31	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OCH ₃	-	-(CH ₂) ₄ -	H	nD ^o 1,5757	
32	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-	-(CH ₂) ₄ -	H	Fp. 75° C	
33	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i	-	-(CH ₂) ₄ -	H	Fp. 32° C	
34	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OCH ₃			H		nD ^o 1,5515
35	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	H		nD ^o 1,5076
36	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₂ H ₅			H		nD ^o 1,5505

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55



(Fortsetzung)

Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten	
										—C ₅ H ₉ —	nD ²⁰
37	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₃ H ₇ -i	—C ₅ H ₉ —	H	H		nD ²⁰ 1,5452
38	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	H		nD ²⁰ 1,5194
39	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OCH ₃	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	H		nD ²⁰ 1,5328
40	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	C ₃ H ₇ -i	CH ₃	H		nD ²⁰ 1,5237
41	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H		Fp. 42°C
42	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	OC ₂ H ₅	SC ₃ H ₇ -i	-(CH ₂) ₃ -		H		nD ²⁰ 1,5392
43	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	OCH ₃	N(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₃ -		H		
44	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	SCH(CH ₃)C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H		nD ²⁰ 1,5412
45	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₂ H ₅ O	SCH(CH ₃)C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -		H		nD ²⁰ 1,5405

55

6

10

15

20

25

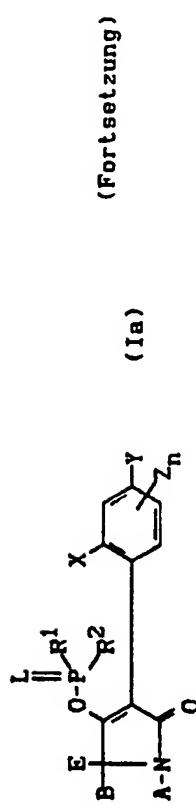
30

35

40

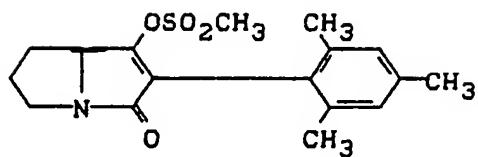
45

50

Beispiel 51

65

Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ¹	R ₂	A	B	E	physik. Daten	
										E	H
46	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	C ₂ H ₅ O	SC ₃ H ₇ -i			-(CH ₂) ₃ -		H
47	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	CH ₃ O	SC ₃ H ₇ -i			-(CH ₂) ₃ -		H
48	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	n-C ₄ H ₉ O	SC ₃ H ₇ -i			-(CH ₂) ₃ -		H
49	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	CH ₃ O	SC ₄ H ₉ -sek			-(CH ₂) ₃ -		H
50	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	n-C ₄ H ₉	SC ₄ H ₉ -sek			-(CH ₂) ₃ -		H

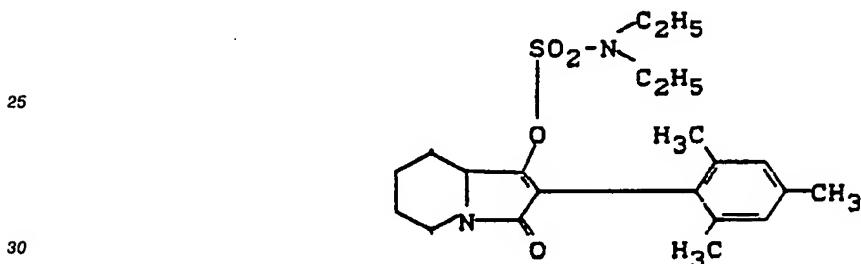


2,58 g (0,01 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-trimethyl-2,4-pyrrolidin-dion werden in 20 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur suspendiert. Man versetzt portionsweise mit 0,3 g einer 80%igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl. Es wird solange nachgerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist. Dann wird auf 10 °C abgekühlt und mit 1,6 g (0,014 Mol) Methansulfonsäurechlorid versetzt. Man röhrt 1 Stunde bei Raumtemperatur nach und röhrt dann in 100 ml dest. Wasser ein, man extrahiert mit Methylenechlorid (3 mal), wäscht die organische Phase einmal mit 40 ml 5 %iger Salzsäure, trocknet die organische Phase über Natriumsulfat und zieht danach das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab.

10 Zur Reinigung des Rohproduktes wird chromatographiert (Laufmittelgemisch: Essigester/Cyclohexan 1:1)

15 Ausbeute: 2,51 g (75 %) der Titelverbindung

20 Beispiel 52



2,71 g (0,01 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidin-dion werden in 15 ml Toluol suspendiert. Es werden nacheinander 62 mg (0,2 mmol) tetra-Butylammoniumbromid, 0,86 g (0,005 Mol) Diethylsulfamoylchlorid und 15 ml 30 gew.-%ige Natronlauge zugegeben.

35 Unter kräftigem Rühren wird auf 50 °C gebracht. Bei dieser Temperatur lässt man 1,5 Stunden reagieren. Dann wird mit 100 ml Methylenechlorid und 100 ml Wasser versetzt, die organischen Phasen werden abgetrennt, die wäßrige Phase wird 2 mal mit Methylenechlorid nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Na2SO4 getrocknet.

40 Zur Reinigung wird chromatographiert (Laufmittel: Essigester/Cyclohexan 1:3)

Ausbeute: 400 mg (10 %) farbloses, zähes Öl

Analog werden erhalten:

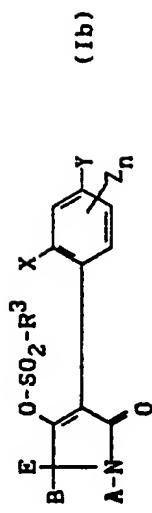
45

60

55

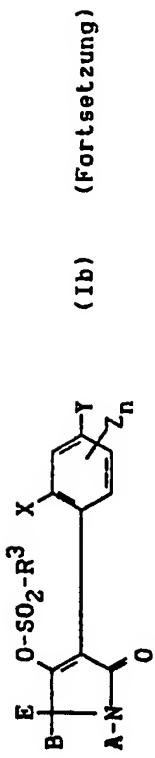
5
10
15
20
25
30
35
40
45

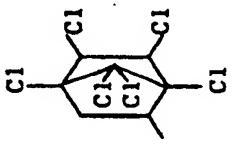
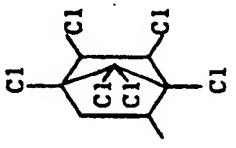
50
55



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	R ³	A		B	E	physik. Daten
					A	B	E		
53	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	-	(CH ₂) ₃ ⁻	H		
54	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	-	(CH ₂) ₄ ⁻	H	Fp. 115-118°C	
55	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₂ - phenyl	-	(CH ₂) ₄ ⁻	H	Fp. 163-165°C	
56	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₂ - phenyl	-	(CH ₂) ₃ ⁻	H	Fp. 116-118°C	
57	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	phenyl	-	(CH ₂) ₃ ⁻	H		
58	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	phenyl-Cl	-	(CH ₂) ₃ ⁻	H	Fp. 123-126°C	
59	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CHCl ₂	-	(CH ₂) ₃ ⁻	H		
60	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-CH ₂ - phenyl-Cl	-	(CH ₂) ₃ ⁻	H		

Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	R ³	(Ib) (Fortsetzung)				physik. Daten
					A	B	E	Fp. 151-154°C	
61	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	- (CH ₂) ₄ -	H	H		
62	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₂ -C ₆ H ₄ -Cl	- (CH ₂) ₄ -	H	H		
63	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₄ H ₉	- (CH ₂) ₄ -	H	H		
64	Cl	CH ₃	6-Cl	CH ₃	- (CH ₂) ₃ -	H	H		
65	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	CH ₃	- (CH ₂) ₃ -	H	H		
66	Cl	H	6-Cl	n-C ₄ H ₉	- (CH ₂) ₃ -	H	H		
67	CH ₃	CH ₃	5-CH ₃	n-C ₄ H ₉	- (CH ₂) ₃ -	H	H		
68	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₁₂ H ₂₅	- (CH ₂) ₃ -	H	H	Fp. 65°C	
69	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₁₂ H ₂₅	- (CH ₂) ₄ -	H	H	Fp. 85-87°C	



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	R ³	physik. Daten				
					A	B	E		
70	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂) ₄ ⁻	H	
71	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂) ₄ ⁻	H	
72	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃			H
73	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃			H

5

10

15

20

25

30

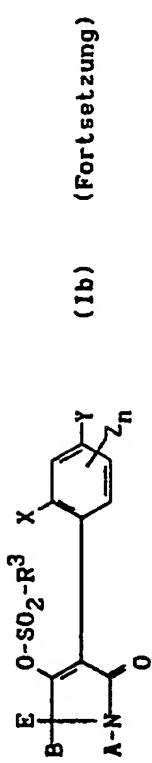
35

40

45

50

55



5

10

15

20

25

30

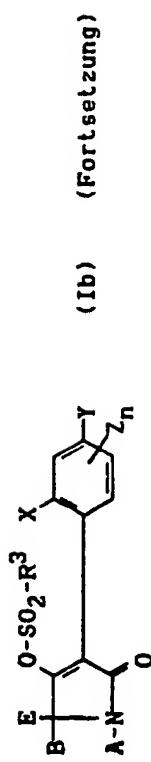
35

40

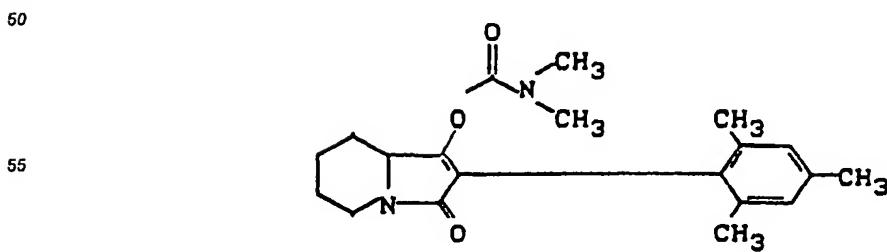
45

50

55



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	R^3	Physik. Daten		
					A	B	E
74	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₄ H ₉		H	H
75	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	n-C ₄ H ₉		H	H
76	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	CH ₃		- $(\text{CH}_2)_3^-$	H
77	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-N(C ₂ H ₅) ₂		- $(\text{CH}_2)_3^-$	H
78	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-N(CH ₃) ₂		- $(\text{CH}_2)_4^-$	H

Beispiel 79

2,71 g (0,001 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidin-dion werden in 15 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur suspendiert. Man versetzt portionsweise mit 0,3 g (0,01 Mol) einer 80 %igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl. Es wird solange nachgerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist. Dann wird auf 10 °C abgekühlt und mit 1,23 g (0,013 Mol) Dimethyl-

6 carbamidsäurechlorid versetzt. Man lässt auf Raumtemperatur kommen, erwärmt auf 80 °C und röhrt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Zur Aufarbeitung wird in 35 ml 1 %ige NaOH-Lösung eingerührt und 3 mal mit Methylchlorid extrahiert. Die organische Phase wird nacheinander mit 15 ml Wasser und 15 ml 5 %iger Salzsäure gewaschen und danach über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abtrennen des Trockenmittels und abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Produkt durch Chromatographie

10 gereinigt.

(Laufmittel: Essigester/Cyclohexan 1:5)

Ausbeute: 3,2 g (94 %) der Titelverbindung

Analog werden erhalten:

15

20

25

30

35

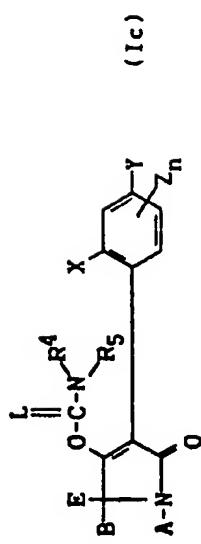
40

45

50

55

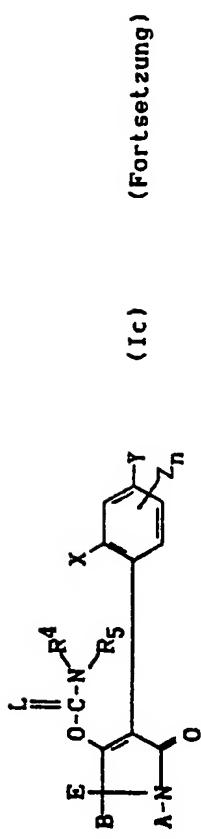
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50



55

Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ⁴	R ₅	physik. Daten		
							A	B	E
80	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -	H	Fp. 188-189°C
81	C1	H	6-C1	O	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -	H	Fp. 119-121°C
82	C1	H	6-C1	S	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄ -	H	Fp. 158-161°C
83	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	H	
84	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₃ -	H	
85	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	-CH ₂ -CH=CH ₂	-CH ₂ -CH=CH ₂ - (CH ₂) ₃ -	H		
86	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	CH ₃		-(CH ₂) ₃ -	H	
87	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	C ₃ H ₇ (n)	C ₃ H ₇ (n)	-(CH ₂) ₃ -	H	
88	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	O	—(CH ₂) ₅ —		-(CH ₂) ₃ -	H	
89	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -		-(CH ₂) ₃ -	H	

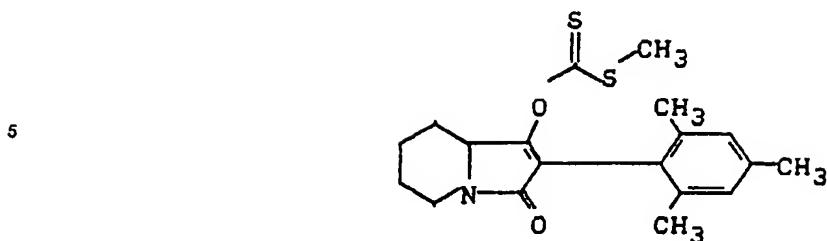
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50



Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	R ⁴	R ₅	A	B	E	physik. Daten
90	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	-(CH ₂) ₅ -		-(CH ₂) ₃ -	H		Fp. 112-116°C
91	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-(CH ₂) ₃ -	H		Fp. 112-116°C
92	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	C ₂ H ₅		-(CH ₂) ₃ -	H		Fp. 106-110°C
93	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	-(-CH ₂) ₂ -CH-	(CH ₂) ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	H	CH ₃	

Beispiel 94

55



2,71 g (0,01 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-tetramethylen-2,4-pyrrolidin-dion werden in 20 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur suspendiert. Man versetzt portionsweise mit 0,3 g einer 80 %igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl. Es wird solange nachgerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist.

15 Dann werden 3 ml Schwefelkohlenstoff zugegeben und es wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerrührt. Es werden drei ml Methyljodid zugegeben und anschließend wird weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

20 Zur Aufarbeitung wird eine Mischung von 100 ml Wasser und 100 ml Methylenchlorid eingegossen, die wässrige Phase wird abgetrennt und zweimal mit Methylenchlorid nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels und Abziehen des Lösungsmittels wird chromatographiert.

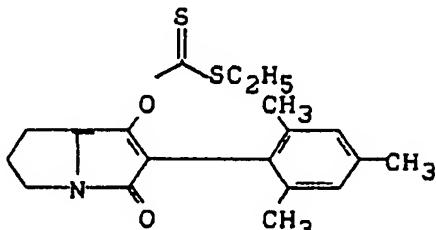
(Laufmittel: Essigester/Cyclohexan 4:1)

Ausbeute: 1,5 g (41,5 %) der Titelverbindung

25

Beispiel 95

30



40 2,58 g (0,01 Mol) 3-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-1,5-trimethylen-2,4-pyrrolidin-dion werden in 20 ml absolutem Dimethylformamid bei Raumtemperatur suspendiert. Man versetzt portionsweise mit 0,3 g einer 80 %igen Natriumhydridsuspension in Paraffinöl. Es wird solange nachgerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet ist.

45 Dann werden langsam 1,5 ml (0,014 Mol) Chlorthioameisensäure-S-ethylester zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dann wird mit 100 ml Wasser versetzt, 3 mal mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase 1 mal mit 40 ml 5 %iger Salzsäure gewaschen, getrocknet und eingeengt.

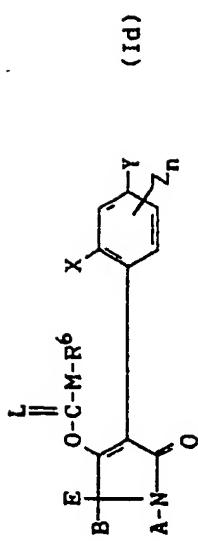
Ausbeute: 1,34 g (38,8 %)

Analog werden erhalten:

50

55

Beispiel-Nr.	X	Y	Zn	L	M	R ₆	A	B	E	physik. Daten	
										Fp.	T
96	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	0	C ₂ H ₅				(CH ₂) ₃ -	H
97	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	S	C ₂ H ₅				(CH ₂) ₃ -	H
98	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	0	S	C ₂ H ₅				(CH ₂) ₄ -	H
99	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	C ₂ H ₅				(CH ₂) ₄ -	H
100	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	i-C ₃ H ₇				(CH ₂) ₄ -	H
101	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	n-C ₄ H ₉				(CH ₂) ₄ -	H
102	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	-CH ₂ -C ₆ H ₅				(CH ₂) ₄ -	H
103	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	-CH ₂ -CH=CH ₂				(CH ₂) ₄ -	H
104	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	-CH ₂ -C≡CH				(CH ₂) ₄ -	H
105	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	-CH ₂ -CH=CH ₂				(CH ₂) ₃ -	H
106	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	C ₂ H ₅				(CH ₂) ₃ -	H
107	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	S	S	CH ₃				Cyclohexyl	H



Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütentoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere der Klasse Arachnida und der Ordnung Milben (Acarina), die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiensemktor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Acarina z. B. *Acarus siro*, *Argas* spp., *Ornithodoros* spp., *Dermayssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptes oleivora*, *Boophilus* spp., *Rhipicephalus* spp., *Amblyomma* spp., *Hyalomma*

spp., *Ixodes* spp., *Psoroptes* spp., *Chorioptes* spp., *Sarcoptes* spp., *Tarsonemus* spp., *Bryobia praetiosa*, *Panonychus* spp., *Tetranychus* spp..

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schild-
5 zecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben.

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme, sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ektoparasiten wirksam.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe akarizide Wirksamkeit aus. Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg gegen pflanzenschädigende Milben, wie beispielsweise gegen die
10 gemeine Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) einsetzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbicide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

15 Charakteristisch für die erfindungsgemäßen Verbindungen ist, daß sie eine selektive Wirksamkeit gegen monokotyle Unkräuter im Vor- und Nachlaufverfahren (Pre- und Postemergence) bei guter Kulturflanzenverträglichkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: *Echinochloa*, *Setaria*, *Panicum*, *Digitaria*, *Phleum*, *Poa*, *Festuca*,
20 *Eleusine*, *Brachiaria*, *Lolium*, *Bromus*, *Avena*, *Cyperus*, *Sorghum*, *Agropyron*, *Cynodon*, *Monochoria*, *Fimbriostylis*, *Sagittaria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Paspalum*, *Ischaemum*, *Sphenoclea*, *Dactyloctenium*, *Agrostis*, *Alopecurus*, *Apera*.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: *Oryza*, *Zea*, *Triticum*, *Hordeum*, *Avena*, *Secale*, *Sorghum*, *Panicum*, *Saccharum*, *Ananas*, *Asparagus*, *Allium*.

25 Dikotyle Kulturen der Gattungen: *Gossypium*, *Glycine*, *Beta*, *Daucus*, *Phaseolus*, *Pisum*, *Solanum*, *Linum*, *Ipomoea*, *Vicia*, *Nicotiana*, *Lycopersicon*, *Arachis*, *Brassica*, *Lactuca*, *Cucumis*, *Cucurbita*.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölbaum-, Kakao-, Beerenzucker- und Hopfenanlagen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

30 Dabei zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe neben einer hervorragenden Wirkung gegen Schadpflanzen gute Verträglichkeit gegenüber wichtigen Kulturpflanzen, wie z.B. Weizen, Baumwolle, Sojabohnen, Citrusfrüchten und Zuckerrüben, und können daher als selektive Unkrautbekämpfungsmittel eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe,
40

Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllemassen für Saatgut, ferner in Formulierungen mit Brennsätzen, wie Räucherpatronen, -dosen, -spiralen u.ä., sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen
45 Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenechlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfaktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser; mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z.B. Aerosol-

50 Treibgas, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid; als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate; als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B.

gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel; als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-

5 Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol,

10 Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetable Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15 Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Herbiziden oder Fungiziden vorliegen. Zu den

20 Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte

25 Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

30 Die erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von Milben, Zecken usw. auf dem Gebiet der Tierhaltung und Viehzucht, wobei durch die Bekämpfung der Schädlinge bessere Ergebnisse, z.B. höhere Milchleistungen, höheres Gewicht, schöneres Tierfell, längere Lebensdauer usw. erreicht werden können.

Die Anwendung der erfindungsgemäß verwendbaren Wirkstoffe geschieht auf diesem Gebiet in bekann-

35 ter Weise wie durch orale Anwendung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Granulaten, durch dermale bzw. äußerliche Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens (Dippen), Sprühens (Sprayen), Aufgießens (pour-on and spot-on) und des Einpuderns sowie durch parenterale Anwendung in Form beispielsweise der Injektion sowie ferner durch das "feed-through"-Verfahren. Daneben ist auch eine Anwendung als Formkörper (Halsband, Ohrmarke) möglich.

40

Beispiel A

Phaedon-Larven-Test

45 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid/ P-Verb.: Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

50 Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Meerrettichblattläufer-Larven (*Phaedon cochleariae*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Käfer-Larven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

55 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele Überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1), (2), (4), (59).

Beispiel B

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid/ P-Verb.: Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

5 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Käfer-Larven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (2)

15 Beispiel C

Nephrotettix-Test

20 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid/ P-Verb.: Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

25 Reiskeimlinge (*Oryza sativa*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven der Grünen Reiszikade (*Nephrotettix cincticeps*) besetzt, solange die Keimlinge noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Zikaden abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Zikaden abgetötet wurden.

30 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1), (4), (53), (59).

Beispiel D

35 Spodoptera-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid/ P-Verb.: Aceton
Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Eulenfalters (*Spodoptera frugiperda*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

45 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (2).

50 Beispiel E

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton
55 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in %.

5 Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:
 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung
 Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1), (4), (53), (56), (58), (60).

10

Beispiel F

Post-emergence-Test

15 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

20 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 2000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

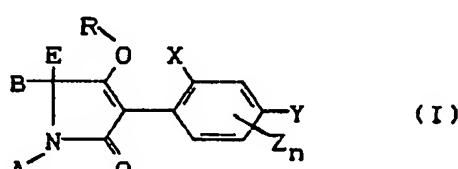
25 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
 100 % = totale Vernichtung

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: (1), (4), (53), (60), (85), (88).

30 Patentansprüche

1. 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I)

35



40

in welcher

A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Nitro substituiertes Arylalkyl steht,

45 B und E unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl stehen,
 oder

50 A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Zyklus bilden, der durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochen sein kann,

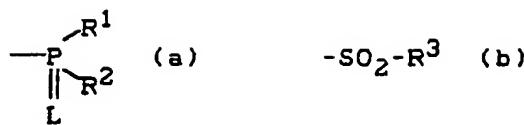
X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

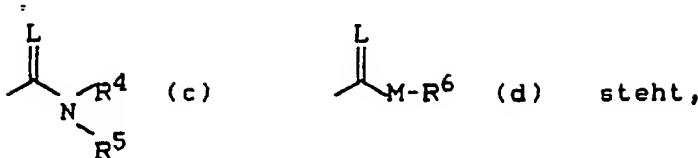
Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

55 R für die Gruppen



5



10

in welchen

15 L und M für Sauerstoff oder Schwefel stehen,
R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen.

20 R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen oder wobei R⁴ und R⁵ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkanzyklus stehen.

R⁶ für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkenylrest steht,
für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, das durch Sauerstoff unter-
brochen sein kann, für gegebenenfalls durch Halogen, Halogenalkyl oder Alkoxy
substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Halogenalkyl, Alkyl oder
Alkoxy substituiertes Benzyl, für Alkenyl oder Alkinyl steht,

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

30 2. 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1), in welcher

A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Alkenyl, C₃-C₈-Alkinyl, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₁₀-Alkylothio-C₂-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3-8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefel unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-

35 Alkyl-C₁-C₆-Haloalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₆-alkyl steht, unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxyalkyl stehen

oder

A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 8-gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom, eine Sulfoxid- oder eine Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann.

X für C₁-C₆-Alkyl, Halogenen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogenen, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogenen, C₁-C₆-Alkoxy steht.

für C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy steht,
für eine Ziffer - S. 3-11.

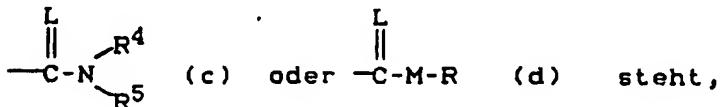
45 n für eine Zahl von 0 - 3 steht,
 ? für alle übrigen.

R für die Gruppen

50



55



in welchen

L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen.

	R ¹ , R ² und R ³	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₈ -Alkyl, C ₁ -C ₈ -Alkoxy, C ₁ -C ₈ -Alkylamino, Di-C ₁ -C ₈)-Alkylamino, C ₁ -C ₈ -Alkylothio, C ₂ -C ₅ -Alkenylthio, C ₂ -C ₅ -Alkinylthio, C ₃ -C ₇ -Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C ₁ -C ₄ -Alkoxy, C ₁ -C ₄ -Halogenalkoxy, C ₁ -C ₄ -Alkylothio, C ₁ -C ₄ -Halogenalkylthio, C ₁ -C ₄ -Alkyl, C ₁ -C ₄ -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
5	R ⁴ und R ⁵	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy, C ₂ -C ₈ -Alkenyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₂₀ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl oder C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy substituiertes Benzyl steht oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C ₂ -C ₆ -Alkylenring stehen,
10	R ⁶	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₂₀ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₂₀ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy substituiertes Benzyl, für C ₂ -C ₈ -Alkenyl oder für C ₂ -C ₅ -Alkinyl steht,
15		sowie die enantiomerenreinen Formen in Verbindungen der Formel (I).

3. 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1) und 2)

in welcher

25 A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3-7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff und/oder Schwefelatomen unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Haloalkyl-C₁-C₄-Alkoxy-, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₄-alkyl steht,

30 B, E unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxyalkyl stehen

oder

A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 4 bis 7gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom, oder durch eine Sulfoxid- bzw. Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann,

35 X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0 - 3 steht,

R für die Gruppen



steht

in welchen L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen.

55 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-Alkylamino, C₁-C₆-Alkylthio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkinylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-

Alkylthio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl

R⁶ oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht

sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I)

4. 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) gemäß Ansprüchen 1 bis 3

15 in welcher

A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl, C₁-C₆-Alkythio-C₂-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3-6 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatomen unterbrochen sein kann oder gegebenenfalls durch Fluor-, Chlor-, Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, isopropyl-, Methyl-, Ethyl-, Triethyl- und/oder Nitro-

B, E Brom-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Iso-Propyl-, Methoxy-, Ethoxy-, Trifluormethyl-, Nitro substituiertes Aryl-C₁-C₃-alkyl steht,
unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettiges oder verzweigtes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxyalkyl stehen.

order

25 A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom an das sie gebunden sind, einen 5-6-gliedrigen Zyklus bilden, der durch ein Schwefelatom oder durch eine Sulfoxid- bzw. Sulfonylgruppe unterbrochen sein kann.

X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht.

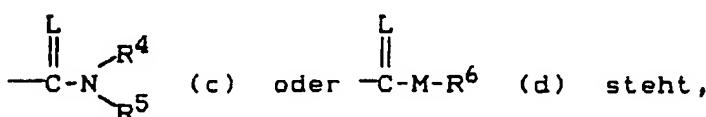
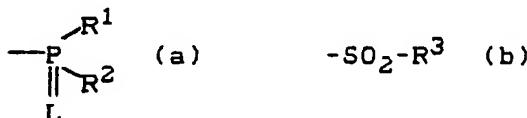
Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy oder Trifluormethyl steht,

Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy oder Ethoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für die Gruppen

35



in welchen

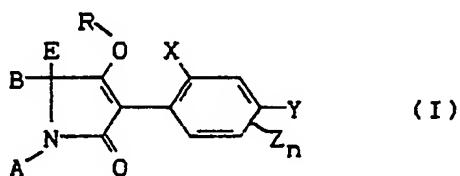
L und M jeweils für Sauerstoff oder Schwefel stehen.

50 R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄-Alkyl)-amino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen.

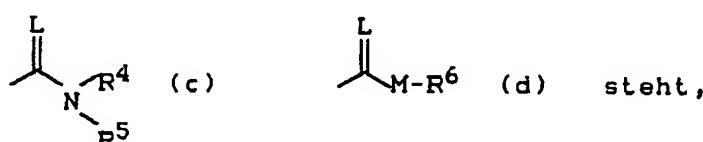
R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-(C₁-C₂₀)-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder

R⁶ C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl stehen, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, das durch Sauerstoff unterbrochen sein kann für gegebenen falls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht,
sowie die enantiomerenreinen Formen von Verbindungen der Formel (I).

10 5. Verfahren zur Herstellung von 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I)



20	in welcher
	A für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylothioalkyl, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Nitro substituiertes Arylalkyl steht,
25	B und E
	oder
	A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Zyklus bilden, der durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochen sein kann,
	X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
30	Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,
	Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,
	n für eine Zahl von 0-3 steht,
	R für die Gruppen

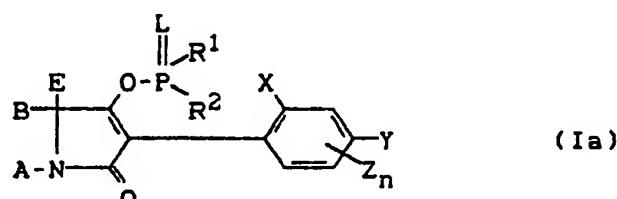


	in welchen
	L und M für Sauerstoff oder Schwefel stehen,
50	R ¹ , R ² und R ³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
55	R ⁴ und R ⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen oder wobei R ⁴ und R ⁵ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkenylrest stehen,
	R ⁶ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, das durch Sauerstoff unter-

brochen sein kann, für gegebenenfalls durch Halogen, Halogenalkyl oder Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, Halogenalkyl, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Benzyl, für Alkenyl oder Alkinyl steht, dadurch gekennzeichnet, daß man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ia)

5

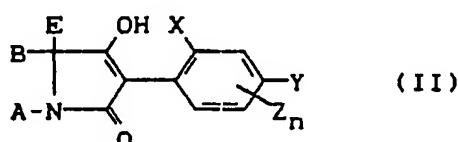
10



15

in welcher
A, B, E, L, X, Y, Z, R¹, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione der Formel (II) bzw. deren Enole

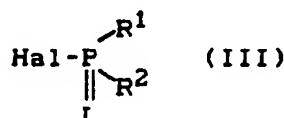
20



25

in welcher
A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (III)

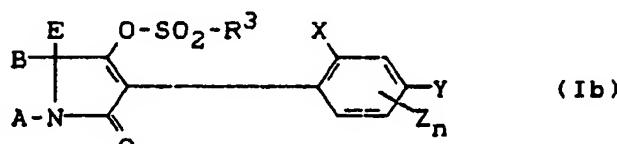
30



35

in welcher
L, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben
und
Hal für Halogen steht,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)

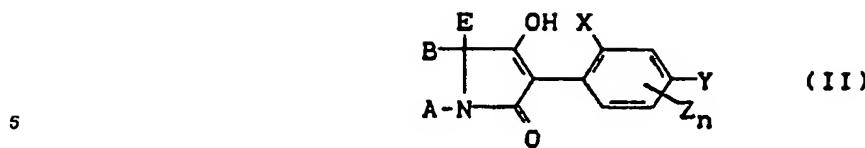
45



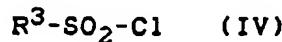
50

in welcher
A, B, E, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (II)

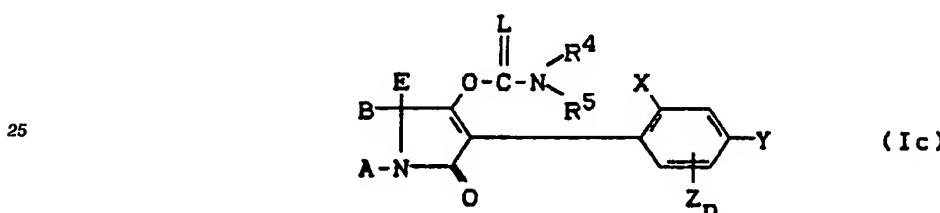
55



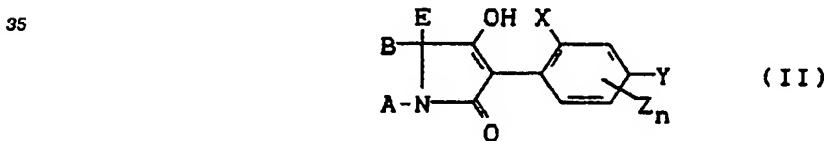
in welcher
A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
10 mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (IV)



15 in welcher
R³ die oben angegebene Bedeutung hat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt,
oder, daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic)
20



30 in welcher
A, B, E, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (II).



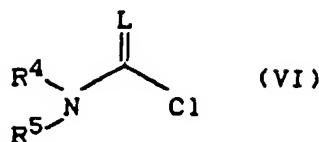
40 In welcher
A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

a) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (V)

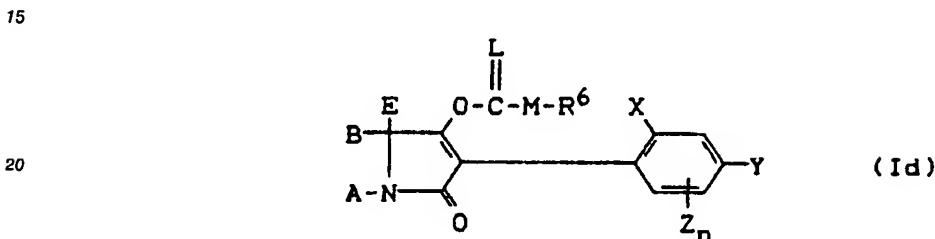


50 in welcher
R⁴ die oben angegebene Bedeutung hat
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Katalysators umsetzt
oder
β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (VI)

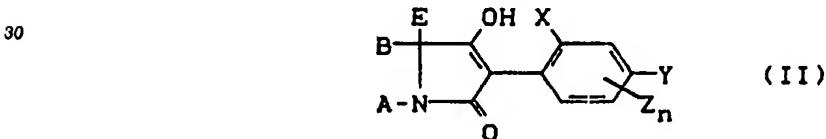
55



in welcher
L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
10 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt,
oder daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)



25 in welcher
A, B, E, L, M, R⁶, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (II)



35 in welcher
A, B, E, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel VII

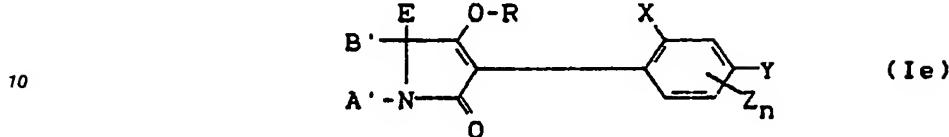


in welcher
L, M, R⁶ die oben angegebene Bedeutung haben
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,
oder
β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel VIII

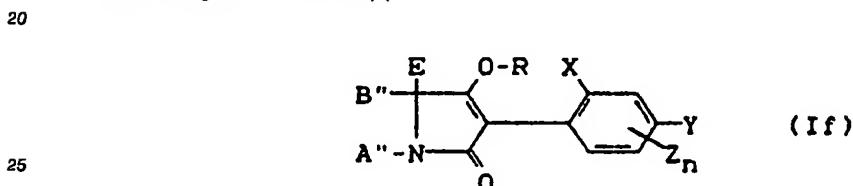


in welcher
 R^6 die oben angegebene Bedeutung hat

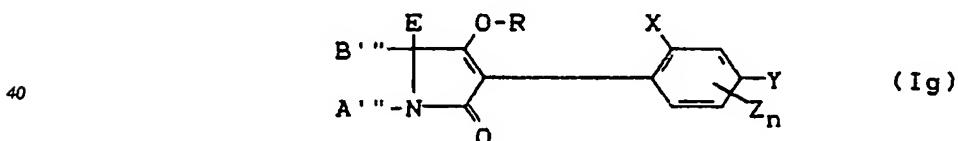
und
 Hal für Chlor, Brom, Jod
 steht,
 umsetzt.
 5 oder, daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)



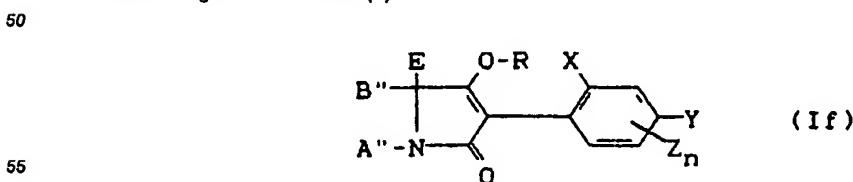
in welcher
 15 R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 E für Wasserstoff steht
 und
 A', B' zusammen für -CH₂-CH₂-SO-CH₂-, -CH₂-SO-CH₂-CH₂- oder -CH₂-SO-CH₂-stehen,
 Verbindungen der Formel (If)



in welcher
 30 R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 E für Wasserstoff steht
 und
 A'', B'' zusammen für -CH₂-CH₂-S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-CH₂- oder -CH₂-S-CH₂- stehen,
 mit annähernd äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels gegebenenfalls in Gegenwart eines Ver-
 dünnungsmittels umsetzt,
 35 oder, daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ig)



in welcher
 45 R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 E für Wasserstoff steht
 und
 A''', B''' zusammen für -CH₂-CH₂-SO₂-CH₂-, -CH₂-SO₂-CH₂-CH₂- oder -CH₂-SO₂-CH₂-stehen,
 Verbindungen der Formel (If)



in welcher

R, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
E für Wasserstoff steht
und

A", B" zusammen für -CH₂-CH₂-S-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-CH₂- und -CH₂-S-CH₂- stehen,
5 mit mindestens doppelt äquimolaren Mengen eines Oxidationsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart
eines Verdünnungsmittels umsetzt.

6. Insektizide, akarizide und herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivat der Formel (I).
- 10 7. Verfahren zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I) auf Insekten und/oder Spinnentiere und/oder Unkräuter und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 15 8. Verwendung von 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Insekten und/oder Spinnentieren und/oder Unkräutern.
9. Verfahren zur Herstellung von insektiziden und/oder akariziden und/oder herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate der Formel (I), mit Streckmitteln und/oder 20 oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 442 077 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 90123878.2

(51) Int. Cl.5: C07D 207/38, C07D 471/04,
C07D 487/04, C07D 513/04,
A01N 43/36, A01N 43/90,
A01N 57/24, // (C07D471/04,
221:00,209:00), (C07D487/04,
209:00,209:00)

(22) Anmeldetag: 12.12.90

(30) Priorität: 14.02.90 DE 4004496

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL

(86) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 11.03.92 Patentblatt 92/11

(71) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

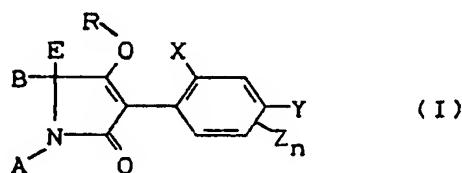
(72) Erfinder: Bertram, Heinz Jürgen, Dr.
Nesselroderstrasse 27
W-5300 Bonn(DE)

Erfinder: Fischer, Reiner, Dr.
Nelly-Sachs-Strasse 23
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: Krüger, Bernd-Wieland, Dr.
Unterboschbach 19
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr.
Unterbüscherhof 22
W-5653 Leichlingen 1(DE)
Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.
August-Klerspel-Strasse 145
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.
Im Waldwinkel 110
W-5060 Bergisch Gladbach(DE)
Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.
Grünstrasse 9a
W-5090 Leverkusen 1(DE)

(54) **3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate.**

(57) Die Erfindung betrifft neue 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.

Die neuen Verbindungen besitzen die allgemeine Formel (I)



EP 0 442 077 A3

in welcher

A

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl, Alkylothioalkyl, gegebenenfalls durch Heteroatome unterbrochenes Cycloalkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Nitro substituiertes Arylalkyl steht,

B und E unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht
oder

A und B mit dem Stickstoff- bzw. Kohlenstoffatomen, an das sie gebunden sind, einen Zyklus bilden, der durch Heteroatome oder Heteroatomgruppen unterbrochen sein kann,

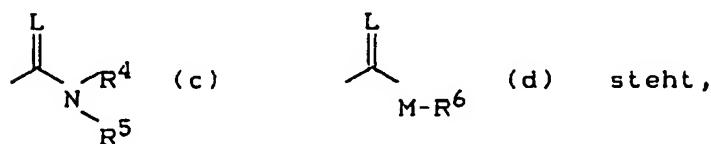
X für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy, Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen, Alkoxy steht,

n für eine Zahl von 0-3 steht,

R für die Gruppen



in welchen

L und M für Sauerstoff oder Schwefel steht, und R¹ und R⁶ die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung haben.



Europäisches
Patentamt

**EUROPÄISCHER
RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 3878

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A,D	EP-A-0 262 399 (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES) * Ansprüche 1,3,4,6,8-12,15; Tabellen 7,8,10,11, Seiten 25-29,31-33 * - - -	1	C 07 D 207/38 C 07 D 471/04 C 07 D 487/04 C 07 D 513/04
A,D	LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, Nr. 5, 1985, Seiten 1095-1098, Weinheim, DE; R. SCHMIERER et al.: "Cyclisierung von N-Acylalanin- und N-Acylglycinestern" * Das ganze Dokument *	1	A 01 N 43/36 A 01 N 43/90 A 01 N 57/24 // (C 07 D 471/04 C 07 D 221:00 C 07 D 209:00)
A	WO-A-8 804 652 (NIPPON SODA) * Zusammenfassung; Tabelle, Seiten 13-24 *	1,6	(C 07 D 487/04 C 07 D 209:00)
P,X	EP-A-0 355 599 (BAYER) * Das ganze Dokument *	1-9	C 07 D 209:00)
P,X	EP-A-0 377 893 (BAYER) * Das ganze Dokument *	1-9	
E	EP-A-0 415 211 (BAYER) * Das ganze Dokument *	1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)
			C 07 D 471/00 C 07 D 487/00 C 07 D 207/00 C 07 D 513/00 A 01 N 43/00 A 01 N 57/00

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	13 Dezember 91	SEUFERT G.H.

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet

Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie

A: technologischer Hintergrund

O: nichtschriftliche Offenbarung

P: Zwischenliteratur

T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze

E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

D: In der Anmeldung angeführtes Dokument

L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument

&: Mitglied der gleichen Patentfamilie,

Übereinstimmendes Dokument